

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-315215

(43)Date of publication of application : 16.11.1999

(51)Int.Cl.

C08L101/06
 B32B 27/28
 C08K 3/00
 C08K 5/521
 C08L 33/06
 G02B 5/22
 H01J 11/02
 H01J 17/16
 // C08F 2/44
 C08F230/02
 C08F246/00

(21)Application number : 11-042129

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 19.02.1999

(72)Inventor : SAWANO TETSUYA
 MARUTANI TAKAO
 AOKI KUNIHIRO

(30)Priority

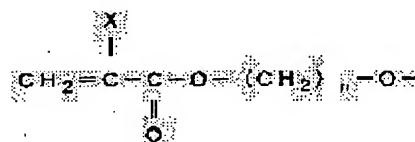
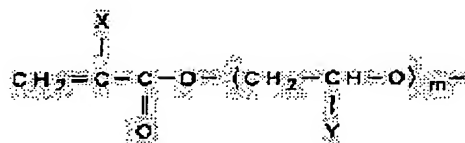
Priority number : 10 39019 Priority date : 20.02.1998 Priority country : JP

(54) RESIN COMPOSITION CONTAINING COPPER COMPOUND, RESIN SHEET, AND FRONT PANEL FOR PDP

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition which can give a resin sheet nonproblematic in brittleness during cutting, excellent in durability under high-temperature high-humidity conditions or under hygroscopic condition, and excellent in the characteristic of absorbing near-infrared rays by mixing a copolymer comprising an unsaturated acid phosphoric ester and another polymerizable monomer with a saturated acid phosphoric ester and a copper compound.

SOLUTION: This composition is obtained by reacting saturated and unsaturated acid phosphoric esters with copper hydroxide or a basic copper carbonate in a polymerizable monomer solution to form a copper complex and polymerizing and curing the polymerizable component in the solution. It is desirable to add 0.5-5 wt.% water. The unsaturated phosphoric ester is exemplified by an ester of formula I or II [wherein R¹ and R² are each a group of formula III or IV (wherein X and Y are each H or methyl; and m and n are each 1-6)] or a derivative thereof. It is desirable that the content of the copper compound is about 0.1-13 wt.% in terms of the copper atoms. It is desirable that the total content of the acid phosphoric esters is about 0.1-10 mol (in terms of the phosphorus atoms) per mol of the copper atoms.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

5/5

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-315215

(43)公開日 平成11年 (1999) 11月16日

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 101/06

B 3 2 B 27/28

C 0 8 K 3/00

5/521

C 0 8 L 33/06

C 0 8 L101/06

B 3 2 B 27/28

C 0 8 K 3/00

5/521

C 0 8 L 33/06

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-42129

(22)出願日

平成11年 (1999) 2月19日

(31)優先権主張番号

特願平10-39019

(32)優先日

平10 (1998) 2月20日

(33)優先権主張国

日本 (J P)

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72)発明者 沢野 哲哉

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(72)発明者 丸谷 隆雄

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(72)発明者 青木 邦廣

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(54)【発明の名称】 銅化合物含有樹脂組成物、樹脂板およびPDP用前面板

(57)【要約】

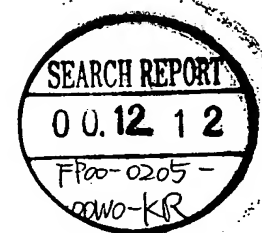
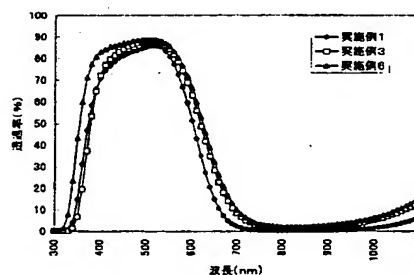
【課題】 酸成分を副生させることなく、高温高湿度下や吸水環境下での耐久性に優れ、近赤外線領域の吸収特性が優れた樹脂組成物の製法を提供する。

【解決手段】 下記3成分を含有する樹脂組成物。

(1) 不飽和型の酸性リン酸エステル及びこれと共重合可能な他の重合性単量体とからなる共重合体。

(2) 飽和型の酸性リン酸エステル。

(3) 銅化合物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記3成分を含有する樹脂組成物。

(1) 不飽和型の酸性リン酸エステル及びこれと共重合可能な他の重合性単量体とからなる共重合体。

(2) 飽和型の酸性リン酸エステル。

(3) 銅化合物。

【請求項2】 水を0.5～5重量%含有することを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の組成物からなる樹脂板。

【請求項4】 請求項3に記載の樹脂板に、電磁波遮断層を積層してなる積層板。

【請求項5】 請求項3または請求項4に記載の板の表面に、ハードコート層、反射防止層及び汚染防止層のうち少なくとも一層が積層されたことを特徴とする積層板。

【請求項6】 請求項3～請求項5のいずれかに記載の板からなるプラズマディスプレイ用前面板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プラズマディスプレイ（以下「PDP」という）用前面フィルターをはじめとしてさまざまな光学フィルターや、グレージング、各種装飾用途などに利用可能な銅化合物含有透明樹脂組成物、この組成物からなる樹脂板及びPDP前面板に関する。

【0002】

【従来の技術】 銅化合物を含有した近赤外線吸収樹脂板はたとえば特開昭55-142045号公報、特開平6-118228号公報などで知られている。これらは銅化合物と酸性リン酸エステルを併用することによって近赤外線吸収特性を有する樹脂板を得ようとするものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで特開昭55-142045号公報においては、銅化合物原料としては酢酸銅や安息香酸銅などのカルボン酸銅塩が使用されており、これが酸性リン酸エステルと反応するので酢酸や安息香酸などのカルボン酸成分が遊離する。その結果重合物は有機酸臭を帯びたり、高湿度下において樹脂表面にブリードが発生したり、失透したりする等の問題を有している。この問題を解消する技術として特開平9-184914号公報は、リン酸基とカルボン酸塩との反応により生じた酸成分を溶剤を用いて抽出除去する方法を開示し、具体的には薄い板状重合物をメタノール等の溶剤に浸漬してカルボン酸を抽出除去することを開示している。

【0004】 しかしながらこのような工程はカルボン酸の抽出に長時間かかる点、完全に抽出することが困難である点、抽出廃液の処理が必要となる点等が問題であ

り、品質面及び工業生産性の面からも不利である。また重合板が大型化、厚板化すると酸成分の抽出除去が一層困難である点も問題である。

【0005】 本発明の目的は、その製造時にカルボン酸成分を副生させることなく、高温高湿度下や吸水環境下での耐久性に優れ、近赤外線領域の吸収特性が優れた樹脂組成物、この組成物からなる樹脂板及びPDP前面板を提供することにある。

【0006】

10 【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は、下記3成分を含有する樹脂組成物にある。

(1) 不飽和型の酸性リン酸エステル及びこれと共重合可能な他の重合性単量体とからなる共重合体。

(2) 飽和型の酸性リン酸エステル。

(3) 銅化合物。

【0007】 この組成物は、水を0.5～5重量%含有することが好ましい。

【0008】 また本発明の要旨は、この組成物からなる樹脂板及びPDP用前面板にある。

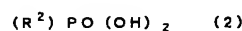
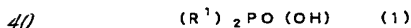
20 【0009】

【発明の実施の形態】 以下の説明において、「(メタ)アクリル酸」はアクリル酸またはメタクリル酸を意味し、「(メタ)アクリレート」はアクリレートまたはメタクリレートを意味する。

【0010】 本発明の樹脂組成物を構成する第一の成分である共重合体は、不飽和型の酸性リン酸エステル及びこれと共重合可能な他の重合性単量体とを共重合させて得られるものである。

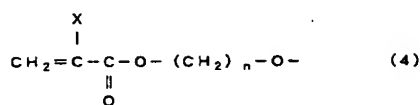
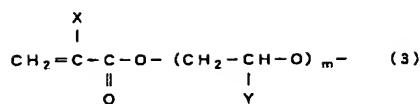
30 【0011】 この不飽和型の酸性リン酸エステルとしては化学式(1)または(2)で示されるものやそれらの誘導体が挙げられる。誘導体とは化合物中の水素原子がハロゲン基、フェノキシエチル基等で置換されたものや分岐構造物を意味する。但し、化学式(1)または(2)において R^1 及び R^2 はそれぞれ化学式(3)または(4)で示されるものであり、化学式(3)または(4)においてX及びYはそれぞれ水素原子またはメチル基であり、m及びnはそれぞれ1～6の整数である。なお、nは3～6の整数であることが好ましい。

【化1】



【化2】

3



その具体例としてはメタクリロイルオキシエチルホスフェート、ビス(2-メタクリロイルオキシエチル)ホスフェート、アクリロイルオキシエチルホスフェート、ビス(2-アクリロイルオキシエチル)ホスフェート、メタクリロイルオキシプロピルホスフェート、ビス(メタクリロイルオキシプロピル)ホスフェート、アクリロイルオキシプロピルホスフェート、ビス(アクリロイルオキシプロピル)ホスフェート、メタクリロイルオキシブチルホスフェート、ビス(メタクリロイルオキシブチル)ホスフェート、アクリロイルオキシブチルホスフェート、ビス(アクリロイルオキシブチル)ホスフェート、メタクリロイルオキシヘキシルホスフェート、ビス(メタクリロイルオキシヘキシル)ホスフェート、アクリロイルオキシヘキシルホスフェート、ビス(アクリロイルオキシヘキシル)ホスフェート、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノメタクリレート、アシッドホスホオキシポリオキシプロピレングリコールモノメタクリレート、メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートジメチルアミノエチルメタクリレート、3-クロロ2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

【0012】これらの中でも、メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ビス(2-メタクリロイルオキシエチル)ホスフェート、メタクリロイルオキシプロピルホスフェート、ビス(メタクリロイルオキシプロピル)ホスフェートが好ましい。

【0013】この不飽和型の酸性リン酸エステルと共重合可能な他の重合性単量体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル(メ

4

タ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートで代表される(メタ)アクリル酸とアルコールとのエステル、(メタ)アクリルアミドとその誘導体、スチレンとその誘導体、N-置換マレイミド、無水マレイン酸および酢酸ビニル等が挙げられる。これらの単量体は、一種類の単独液もしくは二種類以上の混合液として使用される。このなかでもメタクリル酸メチルを50重量%以上含有する単量体単独液または混合液が好ましい。

【0014】共重合体の構成成分である不飽和型の酸性リン酸エステルと他の重合性単量体との比率は、不飽和型の酸性リン酸エステルが0.1~20重量%、他の重合性単量体が80~99.9重量%であることが好ましい。

【0015】第二の成分である飽和型の酸性リン酸エステルとは分子内に二重結合を有しない酸性リン酸エステルを意味する。具体例としてはモノまたはジエチルホスフェート、モノまたはジブチルホスフェート、モノまたはジヘキシルホスフェート、モノまたはジヘプチルホスフェート、モノまたはジオクチルホスフェート、モノまたはジ2-エチルヘキシルホスフェート、モノまたはジラウリルホスフェート、モノまたはジステアシルホスフェート、モノまたはジオレイルホスフェート、モノまたはジフェニルホスフェート、ノニルフェニルホスフェート、2-クロロエチルホスフェート、ビス(2-クロロエチル)ホスフェート、2,3-ジクロロプロピルホスフェート、ビス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、ポリオキシエチレングリコールノニルフェニルエーテルホスフェート、ビス(ポリオキシエチレングリコールノニルフェニルエーテル)ホスフェート等が挙げられる。これらのなかでもジブチルホスフェート、ジ2-エチルヘキシルホスフェート等のジエステルが好ましい。

【0016】第三の成分である銅化合物としては、少なくとも1種の重合性単量体を含む液中において、飽和型及び不飽和型の酸性リン酸エステルと、水酸化銅もしくは塩基性炭酸銅を反応させることにより得られる銅錯体が挙げられる。本発明の樹脂組成物における銅化合物の含有量は、銅原子として0.1~13重量%程度であることが好ましい。

【0017】樹脂組成物中における飽和型及び不飽和型の酸性リン酸エステル合計の含有量は、銅原子1モルに対してリン原子として0.1~10モル程度が好ましい。

【0018】本発明の樹脂組成物は、メタクリル酸メチルに代表される重合性単量体液中において銅錯体を形成させる工程、及びこの液中の重合性成分を重合硬化させる工程から得られる。

【0019】メタクリル酸メチルに代表される重合性単量体液中に水酸化銅もしくは塩基性炭酸銅(以下これらを適宜「銅成分」という)を混合するだけでは銅成分は

溶解しないが、リン酸エステルを混合すると銅錯体を形成させることができ溶解可能である。リン酸エステルとしては飽和型の酸性リン酸エステルと不飽和型の酸性リン酸エステルとが各1種以上併用される。その際、飽和型の酸性リン酸エステルは前記の一種を単独または二種以上を同時に使用できる。また不飽和型の酸性リン酸エステルも前記の一種を単独または二種以上を同時に使用できる。

【0020】飽和型の酸性リン酸エステルのみでは重合性単量体液中に安定に銅錯体を形成させることは可能であるが、銅錯体を高濃度に含有させた場合には、重合物の透明性を維持することが難しい。

【0021】不飽和型の酸性リン酸エステルのみを使用した場合には重合性単量体液中における銅錯体の安定性が不十分である。また、不飽和型の酸性リン酸エステルを多量に使用することで銅イオン濃度を高めることができるが、得られる樹脂組成物の架橋が進み、樹脂組成物がもろくなりやすい。板状の樹脂組成物においては、板を切断加工する際に切り口が欠けやすいという問題がある。

【0022】従って、重合性単量体液中に安定に銅錯体を形成させるとともに、銅錯体を高濃度に含有させた場合においても重合物の透明性を維持し、得られた樹脂組成物がもろくなることを防ぐためには、飽和型の酸性リン酸エステルと不飽和型の酸性リン酸エステルを併用することが必要である。

【0023】なお、併用する酸性リン酸エステルの種類は多い方が望ましく、5種以上併用させる場合は得られた溶液は長期間透明な外観を維持でき、重合物の光学特性も良好である。この際、酸性リン酸エステルの添加量は各々0.1重量%以上であることが好ましい。

【0024】銅錯体を形成させるために水酸化銅もしくは塩基性炭酸銅を使用する最大の利点は、従来使用されてきたカルボン酸銅塩の場合と異なり、リン酸基との反応時にカルボン酸を遊離しない点である。遊離カルボン酸は高い吸水力をもつため、これが樹脂中に存在すると吸水によって樹脂の諸物性を著しく低下させるので好ましくない。この製法は遊離カルボン酸の除去を行う必要がないため高い生産性を有している。銅イオン供与体として水酸化銅もしくは塩基性炭酸銅を使用するが、両者を使用して得られる樹脂組成物の分光透過率には違いが見られる。特に塩基性炭酸銅を使用した場合は約550nm以下の波長の透過率が高くなる。即ち可視域での透過率を高くできる点や、他の着色剤を併用した場合における色調の自由度を高めることができる点が有利である。

【0025】銅成分と飽和型及び不飽和型酸性リン酸エステル（以下これらを適宜「リン酸エステル」という）との混合比は銅原子1モルに対しリン酸エステルを0.1～10モルとすることが好ましく、1.5～2モルの

範囲とすることがより好ましい。リン酸エステルの混合比が少なすぎると銅成分の未溶解量が多くなり効率的でない。またリン酸エステルの混合比が多すぎると銅と直接結合しないリン酸エステルが多くなり、光学性能等の樹脂物性へ悪影響が生じるおそれがある。

【0026】また不飽和型リン酸エステルのモル数に対する飽和型リン酸エステルのモル比は0.1～10が好ましく、0.5～2がより好ましい。モル比が大きくなると樹脂がもろくなり、逆に小さくなると樹脂の透明性が悪化する。

【0027】配合比に関する基本的な考え方はリン酸基の銅イオンへの強い配位力を考慮し、銅イオンへのリン酸基の配位モル数よりもすこし過剰気味に銅成分を混合することである。言い換えれば完全に錯体形成反応が進んだ状態において錯体形成に預からない銅成分が10重量%以下、好ましくは2重量%以下程度であることが好ましい。これにより錯体形成に関与しない遊離リン酸エステルを最小限にすることができる。また錯体形成に関与しない銅成分も最小限にすることができる。

【0028】錯体形成反応の終点を決める代表的な方法は銅錯体を含有する重合性単量体溶液の分光透過スペクトルを観察し、この分光透過スペクトルの変動が実質的に無くなった時を反応の終点と判断する方法である。

【0029】銅錯体形成反応を早めるためには、重合性単量体とリン酸エステルと銅成分を混合する際の攪拌力を高めたり、加温する方法がある。特に重合性単量体とリン酸エステルと銅成分を混合する際に水を共存させて攪拌すると、銅錯体形成反応を速やかに行うことができる。また錯体形成時に水を共存させることで、得られた溶液は長期間透明な外観を維持でき、重合後における重合物の光学特性も良好となる。水を共存させるには、錯体形成時に、水を添加する方法等が挙げられる。

【0030】水を大量に共存させた場合には攪拌を停止すると銅錯体を含有する重合性単量体溶液の層と水の層の2層に分離する。この場合は重合性単量体溶液の層を分離してから重合させる。一方重合性単量体溶液に可溶な程度少量の水を共存させた場合にはこのような分離操作を行うことなく重合することができる。この場合銅原子1モルに対し1～3モル程度の水を添加することが好ましい。水の添加量が少なすぎると水添加による錯体溶液の安定性が発現しにくく、逆に多すぎると重合物の透明性が不十分となる。水を共存させて得られた樹脂組成物は、水を0.5～5重量%含有することが好ましい。

【0031】銅成分の使用量は限定されないが、重合性単量体100重量部に対し、好ましくは0.02～20重量部程度、より好ましくは0.1～15重量部程度の範囲で、目的とする光学性能に応じて適宜設定される。樹脂板として使用する場合は厚みは通常0.1～50mm程度である。

【0032】混合液中の重合性成分の重合方法としては

ラジカル重合開始剤の存在下で重合する方法が挙げられ、懸濁重合、乳化重合、溶液重合、塊状重合等が採用できる。無機ガラス、プラスチック、あるいは金属等で構成された鋳込み重合用セルのなかで板状あるいはレンズ状に塊状重合する方法が好ましい。

【0033】単量体を含む混合液は、その単量体を重合させた(共)重合体を0.5～35重量%程度含むものであってもよい。また離型剤、紫外線吸収剤、光安定剤や染料、顔料等を添加することもできる。

【0034】重合に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系およびパーオキサイド系のラジカル重合開始剤が使用できる。特に好ましくは10時間半減期温度が35～80℃の範囲の開始剤である。

【0035】例えばパーオキサイド系開始剤として、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ターシャリブチルパーオキシビバレート、ターシャリブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、ターシャリブチルパーオキシイソブチレート、ターシャリヘキシルパーオキシビバレート、イソプロピルパーオキシジカーボネイト、ジ2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネイト等がある。また、アゾ系開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等がある。通常混合物100重量部あたり 5×10^{-3} モル～ 3×10^{-2} モルのラジカル重合開始剤を加えて重合する。

【0036】またラジカル重合開始剤と促進剤からなるレドックス系開始剤等を用いることもできる。重合反応は通常常温から150℃であるが、重合時の急激な発熱による発泡や、硬化物の外観不良や重合不良を避ける等の目的で温度条件を2段階あるいはそれ以上にわたって変更することができる。40～82℃にて最初の硬化を行い、続いて60～140℃の温度で硬化を完結させることが好ましい。

【0037】本発明の樹脂組成物は、樹脂板として使用することができる。

【0038】その樹脂板には、公知の電磁波遮断層を積層することができる。

【0039】樹脂板または積層板の表面には、公知のハードコート層、反射防止層及び汚染防止層のうち少なくとも一層を積層することができる。

【0040】本発明の樹脂組成物や、組成物からなる樹脂板や積層板は、PDP用前面板をはじめとしてさまざまな光学フィルターや、グレーディング、各種装飾用途などに利用可能である。

【0041】

【実施例】以下実施例により具体的に説明する。

【0042】また、実施例及び比較例における各物性は、下記の方法で評価した。

【0043】1) 切断評価

タングステンカーバイトチップソー(外径305mm)を3200rpmで回転させて、製造した樹脂板を送り速度7m/分にて切断した時の樹脂板エッジ部の欠けの発生状態を目視にて判断した。

【0044】2) ヘーズ

透明性の尺度として、製造した樹脂板をJIS K7105に準じて測定した。

【0045】3) 吸水試験1

製造した樹脂板を温度60℃、相対湿度95%の環境下に30日間放置し、色調及び透明性の変化を目視により評価した。

【0046】4) 吸水試験2

製造した樹脂板を60℃の温水中に15日間浸漬し、色調および透明性の変化を目視により評価した。

【0047】〔実施例1〕メタクリル酸メチル(MMA)87.2重量部、エチレングリコールジメタクリレート(EGDMA)0.5重量部、JPA-514(メタクリロイルオキシエチルホスフェート約33重量%とビス(メタクリロイルオキシエチル)ホスフェート約38重量%の混合物;城北化学)6.9重量部、ジブチルホスフェート(DBP)5.4重量部を混合溶解した後、さらに水酸化銅2.5重量部を混合した。液は徐々に青緑色を呈した。攪拌途中で随時溶液を濾紙で濾過してから錯体形成反応の終点を分光スペクトルで観察した結果、約4時間で透過スペクトルは一定した。この濾液に重合開始剤としてターシャリブチルパーオキシビバレート(日本油脂製、パーブチルPV)を2重量部添加し混合した。尚、銅とリン酸エステル等とのモル比を表1に示した。

【0048】液を吸引瓶にて脱泡した後重合用セルに注入した。重合用セルとしては30cm角の強化無機ガラス表面にポリエステルフィルムを貼付し、周囲を塩化ビニル製のガスカートでシールされたものを用いた。混合液を注入したセルを水浴45℃にて16時間、さらに水浴60℃にて8時間、続けて空気炉90℃にて3時間熱処理することにより重合を行い、硬化後にポリエステルフィルムを剥がして透明で青みのある厚み3mmの板を得た。この板の分光透過率を表2及び図1に示したが、可視光域を透過し、近赤外域をほとんど吸収していることがわかる。

【0049】この板を60℃、95%湿度下に30日放置したところ分光透過率はほとんど変わらず、また外観変化もほとんど生じなかった。60℃温水中に15日間浸漬した場合も同様であった。開始剤の入っていない濾液を放置したところ初めは透明であったが1日後には濁りと沈殿物が生じた。

【0050】〔実施例2〕MMA93.6重量部、EG

DMA0.25重量部、JPA-514を3.45重量部、DBP2.7重量部を約4時間混合溶解した後、さらに水酸化銅1.25重量部を混合した。得られた液は青緑色で少し濁っていたので濾紙で濾過した後に重合開始剤としてターシャリーヘキシルパーオキシビバレート（パーヘキシルPV；日本油脂製）を0.32重量部添加し混合した。これ以降の操作は重合温度条件を水浴45℃にて3時間、さらに空気炉90℃にて3時間熱処理すること以外は実施例1と同様にして、透明で青みのある3mmの板を得た（表2）。

【0051】この板を60℃、95%湿度下に30日放置したところ分光透過率はほとんど変わらず、また外観変化もほとんど生じなかった。60℃温水中に15日間浸漬した場合も同様であった。開始剤の入っていない濾液を放置したところ初めは透明であったが1日後には濁りと沈殿物が生じた。

【0052】〔実施例3〕MMA87.2重量部、EGDMA0.5重量部、JPA-514を6.9重量部、DBP5.4重量部、水を1重量部混合した後、さらに水酸化銅2.5重量部を混合した。実施例1と同様に濾液の分光透過スペクトルを観察した結果、わずかに1時間

で錯体形成反応が終点に達していると判断された。この濾液に重合開始剤としてパーヘキシルPVを0.32重量部添加し混合した。

【0053】重合温度条件を水浴65℃で1時間、さらに空気炉125℃にて1時間熱処理すること以外は実施例1と同様にして、透明で青みのある3mmの板を得た。この板の分光透過率を表2及び図1に示した。

【0054】この板を60℃、95%湿度下に30日放置したところ分光透過率はほとんど変わらず、また外観変化もほとんど生じなかった。60℃温水中に15日間浸漬した場合も同様であった。開始剤の入っていない濾液を放置したところ1週間たっても濁りや沈殿物は生じなかった。

【0055】〔実施例4〕MMA87.7重量部、EGDMA0.5重量部、メタクリロイルオキシプロピルホスフェート1.6重量部、ビス（メタクリロイルオキシプロピル）ホスフェート3.8重量部、DBP5.4重量部、水1重量部を混合した後、さらに水酸化銅2.5重量部を混合した。得られた液は青く濁っていた。実施例1と同様に濾液の分光透過スペクトルを観察した結果、わずかに1時間で錯体形成反応が終点に達している

と判断された。この濾液に重合開始剤としてパーヘキシルPVを0.05重量部添加し混合した。

【0056】これ以降の操作は重合温度条件を水浴65℃で2時間、さらに空気炉110℃にて1時間熱処理すること以外は実施例1と同様にして、透明で青みのある3mmの板を得た。実施例1のものに比べ350nm～530nm付近の可視域の透過率が向上している（表2）。

【0057】この板を60℃、95%湿度下に30日放置したところ分光透過率はほとんど変わらず、また外観変化もほとんど生じなかった。60℃温水中に15日間浸漬した場合も同様であった。開始剤の入っていない濾液を放置したところ1週間たっても濁りや沈殿物は生じなかった。

【0058】〔実施例5〕MMA87.7重量部、EGDMA0.5重量部、JPA-514を3.0重量部、メタクリロイルオキシプロピルホスフェート0.9重量部、ビス（メタクリロイルオキシプロピル）ホスフェート2.2重量部、DBP5.4重量部、水1重量部を混合した後、さらに水酸化銅2.5重量部を混合した。得られた液は青く濁っていた。実施例1と同様に濾液の分光透過スペクトルを観察した結果、わずかに1時間で錯体形成反応が終点に達している

と判断された。この濾液に重合開始剤としてパーヘキシルPVを0.32重量部添加し混合した。

【0059】これ以降の操作は重合温度条件を水浴65℃で2時間、さらに空気炉110℃にて1時間熱処理すること以外は実施例1と同様にして、透明で青みのある3mmの板を得た。実施例1のものに比べ350nm～530nm付近の可視域の透過率が向上している（表2）。

【0060】〔実施例6〕MMA87.2重量部、EDGMA0.5重量部、JPA-514を6.9重量部、DBP5.4重量部、さらに塩基性炭酸銅3.0重量部を60℃にて加温混合した。得られた液は青く濁っていた。実施例1と同様に濾液の分光透過スペクトルを観察した結果、わずかに2時間で錯体形成反応が終点に達している

と判断された。この濾液に重合開始剤としてパーヘキシルPVを0.32重量部添加し混合した。

【0061】これ以降の操作は重合温度条件を水浴65℃で2時間、さらに空気炉110℃にて1時間熱処理すること以外は実施例1と同様にして、透明で青みのある3mmの板を得た。この板の分光透過率を表2及び図1に示した。実施例3のものに比べ320nm～500nmの透過率が向上している。

【0062】この板を60℃、95%湿度下に30日放置したところ分光透過率はほとんど変わらず、また外観変化もほとんど生じなかった。60℃温水中に15日間浸漬した場合も同様であった。

【0063】〔実施例7〕水を添加しなかったこと以外は、実施例5と同様にして液を得た。得られた液は青く濁っていた。実施例1と同様に濾液の分光透過スペクトルを観察した結果、2時間で錯体形成反応が終点に達している

と判断された。この濾液に重合開始剤としてパーヘキシルPVを0.32重量部添加し混合した。

【0064】これ以降の操作は実施例5と同様にして、透明で青みのある3mmの板を得た。実施例1のものに比べ350nm～530nm付近の可視域の透過率が向

上していた(表2)。

【0065】この板を60℃、95%湿度下に30日放置したところ分光透過率はほとんど変わらず、また外観変化もほとんど生じなかった。60℃温水中に15日間浸漬した場合も同様であった。開始剤の入っていない濾液を放置したところ1週間たっても濁りや沈殿物は生じなかった。

【0066】〔比較例1〕MMA58、5重量部、EGDMA20重量部、 α -メチルスチレン1、5重量部、メタクリロイルオキシエチルホスフェート10重量部、ビス(メタクリロイルオキシエチル)ホスフェート10重量部を混合溶解した後、無水酢酸銅9、3重量部を混合し60℃にて加温溶解した。この液にパーブチルPVを2重量部混合し、実施例1と同様の熱処理を行うことにより3mm厚の板を得た。セルから取り出した板は強い酢酸臭があり、また表面に沈殿物と思われる不溶物があった。板の内部は透明であったので表面を研磨することにより青みのある透明な板を得ることができた。分光透過率は実施例1と似ていたが、重合して得られた板を60℃95%湿度下に30日放置した場合、及び60℃温水中に15日間浸漬した場合、いずれの場合も透明性が低下した。

【0067】〔比較例2〕MMA100重量部、JPA-514を20、0重量部混合溶解した後、さらに水酸化銅2、0重量部を混合し、60℃にて6時間搅拌した。液は著しく濁っていたが、濾紙で濾過したところ透明な青い液が得られた。濾紙には未溶解水酸化銅と思われる多量の残滓が残った。濾液に重合開始剤としてパーヘキシルPVを0、32重量部混合した。これ以降は、ガasketを2mm厚用に変更し、重合温度条件を水浴40℃で15時間、さらに空気炉70℃にて3時間、またさらに100℃にて2時間熱処理すること以外は実施例1と同様にして厚さ2mmの板を得た。得られた板は不透明で濁りが強く、実施例のものに比べてヘイズが高く、全域にわたり可視域の透過率が低下していた(表2)。

【表1】

10

20

30

構成のCu 特徴	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
水酸化銅	0	0	2.2	2.2	2.2	0	0	0	0
水性リン酸エステル	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.5	2
モル比A	1.4	1.4	1.4	1	1.4	1.4	1.4	0	0
使用リン酸エステル種の数	3	3	3	3	5	3	5	2	2
使用銅化合物	水酸化銅	水酸化銅	水酸化銅	水酸化銅	水酸化銅	塩基性水酸化銅	水酸化銅	水酸化銅	水酸化銅
切断率	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
ヘイズ	0.9	0.9	0.3	0.1	0.1	0.1	0.3	8	84.8
吸水試験1	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	透明性低下	透明性低下
吸水試験2	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	透明性低下	透明性低下

モル比A:混合時の不飽和型リン酸エステルと飽和型リン酸エステルのモル比

【表2】

波長(nm)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
300	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
350	14.90	42.69	6.76	11.89	18.82	43.50	11.66	1.29	24.1
400	70.91	84.30	72.24	74.71	79.21	83.12	76.79	57.12	49.53
450	81.26	87.82	84.24	84.37	86.17	87.16	85.39	68.56	61.3
500	85.35	89.80	88.17	87.53	88.51	88.64	88.52	76.74	69.34
550	80.83	86.62	84.33	79.80	84.08	85.68	81.88	73.93	73.25
600	51.42	69.58	62.96	47.37	56.33	66.49	49.54	39.29	69.27
650	14.90	38.20	28.41	13.78	20.98	32.32	13.99	4.93	51.61
700	2.39	15.50	8.48	2.41	4.51	10.24	2.28	0.31	28.41
750	0.56	7.25	2.85	0.67	0.89	3.52	0.56	0.31	13.99
800	0.31	5.25	1.66	0.30	0.72	2.11	0.30	0.31	8.72
850	0.31	5.47	1.65	0.30	0.72	2.12	0.30	0.31	8.29
900	0.47	6.64	2.01	0.56	0.79	2.73	0.47	0.31	9.67
950	0.74	9.27	3.26	0.96	1.80	4.18	0.73	0.32	12.3
1000	1.52	12.95	5.25	1.73	2.25	6.23	1.50	0.34	14.95
1050	3.23	18.62	8.52	3.68	5.01	9.98	3.27	0.34	18.37
1100	6.33	25.67	13.35	6.73	8.13	15.20	6.23	1.18	22.75

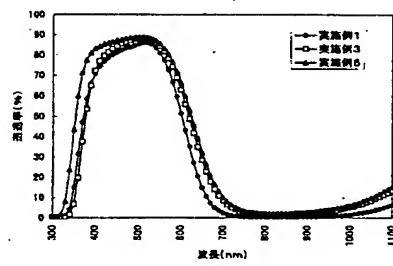
【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、切断加工時のもろさがなく、高温高湿度下や吸水環境下での耐久性に優れ、近赤外線領域の吸収特性が優れており、PDP用前面板に適している。

【0068】

【図面の簡単な説明】

4// 【図1】実施例1、3及び6において得られた樹脂板の分光透過率曲線である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁸

識別記号

F I

G 0 2 B 5/22

G 0 2 B 5/22

H 0 1 J 11/02

H 0 1 J 11/02

E

Z

17/16

17/16

// C 0 8 F 2/44

C 0 8 F 2/44

A

230/02

230/02

246/00

246/00